PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08G 59/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/20483** (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. April 2000 (13.04.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07143

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1999 (25.09.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 45 607.7 6. Oktober 1998 (06.10.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE]; Hans–Bunte–Strasse 4, D–69123 Heidelberg (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SCHENKEL, Hubert [DE/DE]; Robert–Schumann–Strasse 19/1, D–69207 Sandhausen (DE).

(74) Anwalt: MATHES, Nikolaus; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Patente (VTP), D–40191 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, PL, SK, TR, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: IMPACT–RESISTANT EPOXIDE RESIN COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: SCHLAGFESTE EPOXIDHARZ–ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract

Condensation products comprised of carboxylic acid dianhydrides, diamines or polyamines, especially polyoxyalkylene amines and polyphenolene or aminophenolene are suited as structural constituents for epoxide resin compositions. In addition, these compositions contain conventional rubber–modified epoxide resins and liquid and/or solid polyepoxides and conventional hardeners and accelerators, and they optionally contain fillers and rheology auxiliary agents. The inventive compositions are suited as impact–resistant, impact–peel–resistant and peel–resistant adhesives used in vehicle manufacturing and in electronics. These adhesives exhibit very good impact–peel characteristics, especially at very low temperatures.

(57) Zusammenfassung

Kondensationsprodukte aus Carbonsäuredianhydriden, Di– oder Polyaminen, insbesondere Polyoxyalkylenaminen und Polyphenolen oder Aminophenolen eignen sich als Aufbaukomponente für Expoxidharz–Zusammensetzungen. Zusätzlich enthalten diese Zusammensetzungen übliche kautschukmodifizierte Epoxidharze sowie flüssige und/oder feste Polyepoxide sowie übliche Härter und Beschleuniger und ggf. Füllstoffe und Reologiehilfsmittel. Derartige Zusammensetzungen eignen sich als schlagfeste, schlagschälfeste und schälfeste Klebstoffe im Fahrzeugbau und in der Elektronik. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen weisen diese Klebstoffe sehr gute Schlag–Schäl–Eigenschaften auf.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

"Schlagfeste Epoxidharz-Zusammensetzungen"

Die vorliegende Erfindung betrifft Gemische aus speziellen Copolymeren mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von –30°C oder niedriger und phenolterminierten Polyamiden bzw. Polyimiden, Gemische dieser Komponenten mit Epoxidharzen und/oder Addukten von Epoxidharzen an das Copolymere mit niedriger Glasübergangstemperatur und/oder das Polyamid oder das Polyimid sowie thermisch aktivierbare latente Härter für die Harzkomponenten, sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropier-Hilfsmittel und weitere übliche Zusatzstoffe. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen sowie zu deren Verwendung als reaktiven Klebstoff.

Reaktive Schmelzklebstoffe auf Epoxidbasis sind bekannt. Im Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau, insbesondere im Flugzeugbau, Schienenfahrzeugbau oder Kraftfahrzeugbau werden die Bauteile aus den verschiedenen metallischen Komponenten und/oder Verbundwerkstoffen in zunehmendem Maße mit Hilfe von Klebstoffen gefügt. Für strukturelle Verklebungen mit hohen Anforderungen an die Festigkeit werden in großem Umfang Epoxidklebstoffe eingesetzt, insbesondere als heißhärtende, einkomponentige Klebstoffe, die häufig auch als reaktive Schmelzklebstoffe formuliert werden. Reaktive Schmelzklebstoffe sind dabei Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Temperaturen bis zu etwa 80 bis 90°C erweichen und sich wie ein thermoplastisches Material verhalten. Erst bei höheren Temperaturen ab etwa 100°C werden die in diesen Schmelzklebstoffen vorhandenen latenten

Härter thermisch aktiviert, so daß eine irreversible Aushärtung zu einem Duroplasten erfolgt. Zum Fügen der Bauteile, z. B. in der Fahrzeugindustrie, wird der Klebstoff zunächst warm auf mindestens eine Substratoberfläche aufgebracht, die zu verbindenden Bauteile werden dann gefügt. Beim Abkühlen erstarrt der Klebstoff dann und schafft durch dieses physikalische Erstarren eine ausreichende Handhabungsfestigkeit, d. h. eine vorläufige Verbindung. Die so miteinander verbundenen Bauteile werden in den verschiedenen Wasch-, Phosphatier- und Tauchlack-Bädern weiter behandelt. Erst anschließend wird der Klebstoff in einem Ofen bei höheren Temperaturen gehärtet.

Konventionelle Klebstoffe und Schmelzklebstoffe auf Basis von Epoxidharzen sind in ausgehärtetem Zustand hart und spröde. Die mit Ihnen erhaltenen Klebungen weisen zwar in aller Regel eine sehr hohe Zugscherfestigkeit auf. Bei schälender, schlagender oder schlagschälender Beanspruchung, insbesondere bei tieferen Temperaturen platzen diese jedoch ab, so daß es bei dieser Beanspruchungsart der Klebefuge leicht zum Bindungsverlust kommt. Es hat daher bereits zahlreiche Vorschläge gegeben, Epoxidharze durch flexible Zusätze so zu modifizieren, daß ihre Sprödigkeit deutlich reduziert wird. Ein gängiges Verfahren beruht auf der Verwendung spezieller Kautschukaddukte an Epoxidharze, die als heterodisperse Phase in der Epoxidharzmatrix eingelagert sind, so daß die Epoxide schlagfester werden, diese Epoxidharz-Zusammensetzungen werden auch als „Toughened" bezeichnet. Eine gängige, bekannte Modifizierung von Epoxidharzen der vorgenannten Art besteht in der Umsetzung eines Polybutadien-Co-Acrylnitrilcopolymers mit Caboxyl-Endgruppen mit einem Epoxidharz. Dieses Kautschuk-Epoxidaddukt wird dann in einem oder mehreren unterschiedlichen Epoxidharzen eindispergiert. Dabei muß die Reaktion des

Epoxidharzes mit dem carboxylgruppenhaltigen Butadien-Acrylnitrilkautschuk so geführt werden, daß es nicht zu einer vorzeitigen Aushärtung des Adduktes führt. Obwohl derartig modifizierte Epoxidharz-Zusammensetzungen in bezug auf ihre Schlagfestigkeit bereits eine deutliche Verbesserung gegenüber den unmodifizierten Epoxidharzen darstellen, ist ihr Verhalten gegenüber schälenden bzw. schlagschälenden Beanspruchungen immer noch nicht ausreichend.

Aus der EP-A-0 343 676 sind Schmelzklebstoffzusammensetzungen bekannt, die aus einem Gemisch von mehreren Epoxidharzen, einem phenolischen Harz sowie einem Polyurethan-Epoxidaddukt zusammengesetzt sind. Das darin enthaltene Polyurethan-Epoxidaddukt besteht aus einem Umsetzungsprodukt von mehreren Polyalkylenglykolhomo- und Copolymeren mit primären und sekundären OH-Gruppen, einem Diisocyanat und mindestens einem Epoxidharz. Es wird angegeben, daß diese Schmelzklebstoffzusammensetzung gegenüber verschiedenen, kommerziellen einkomponentigen Schmelzklebstoffzusammensetzungen in ihrer Scherfestigkeit, Schälfestigkeit und Schlagfestigkeit verbessert sind, über die Klebstoffeigenschaften der ausgehärteten Klebefuge bei tiefen Temperaturen werden keine Angaben gemacht.

Die US-A-5 290 857 beschreibt eine Epoxidharzklebstoffzusammensetzung enthaltend ein Epoxidharz sowie ein pulverförmiges Kern/Schalepolymer und einen wärmeaktivierbaren Härter für das Epoxidharz. Das pulverförmige Kern/Schalepolymer ist zusammengesetzt aus einem Kern enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer mit einer Glasübergangstemperatur von –30°C oder niedriger und einer Schale enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer, das vernetzende Monomereinheiten enthält und dessen

Glasübergangstemperatur größer oder gleich 70°C ist, wobei das Gewichtsverhältnis des Kerns zur Schale im Bereich zwischen 10:1 bis 1:4 liegt. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen ausgezeichnete Klebstoffeigenschaften wie Schlagfestigkeit, Zugscherfestigkeit und T-Schälfestigkeit haben und außerdem eine gute partielle Gelierbarkeit besitzen. Angaben über die Eigenschaften von Verklebungen mit diesen Klebstoffen bei tiefen Temperaturen werden nicht gemacht.

In analoger Weise beschreibt die US-A-5 686 509 eine adhäsionsverstärkende Zusammensetzung für Epoxidharze bestehend aus pulverförmigen Copolymerteilchen, die ionisch mit einem mono- oder divalenten Metallkation vernetzt sind. Dabei ist der Kernbereich des Kern/Schalepolymers aus einem Dienmonomer und gegebenenfalls vernetzenden Monomereinheiten zusammengesetzt, der eine Glasübergangstemperatur kleiner oder gleich –30°C hat. Das Schalencopolymer hat eine Glasübergangstemperatur von mindestens 70°C und ist aus Acrylat oder Methacrylatmonomereinheiten und radikalisch polymerisierbare ungesättigte Carbonsäureeinheiten zusammengesetzt. Die Klebstoffzusammensetzung soll dabei auf 100 Teile Epoxidharz 15 bis 60 Gewichtsteile des adhäsionsverstärkenden Copolymerpulvers und 3 bis 30 Gewichtsteile eines hitzeaktivierbaren Härtungsagenz haben. Diese Zusammensetzungen werden zur Anwendung als Strukturklebstoffe für Automobilteile empfohlen. Angaben über die Tieftemperatureigenschaften derartiger Verklebungen werden nicht gemacht.

Aus der EP-A-0 308 664 sind Epoxidharz-Zusammensetzungen bekannt, die ein Epoxid-Addukt eines carboxylgruppenhaltigen Copolymeren auf Basis von Butadien-Acrylnitril oder ähnlichen Butadiencopolymeren enthalten sowie ein Umsetzungsprodukt eines in Epoxidharzen löslichen oder dispergierbaren

elastomeren Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen mit einem Polyphenol oder Aminophenol sowie nachfolgender Umsetzung dieses Adduktes mit einem Epoxidharz. Weiterhin können diese Zusammensetzungen ein oder mehrere Epoxidharze enthalten. Fernerhin werden zur Härtung für diese Zusammensetzungen aminofunktionelle Härter, Polyaminoamide, Polyphenole, Polycarbonsäuren und ihre Anhydride oder katalytische Härtungsmittel und gegebenenfalls Beschleuniger vorgeschlagen. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen sich als Klebstoffe eignen, die je nach konkreter Zusammensetzung hohe Festigkeit, hohe Glasübergangstemperatur, hohe Schälfestigkeit, hohe Schlagzähigkeit oder hohe Rißfortpflanzungsbeständigkeit haben können.

In analoger Weise beschreibt die EP-A-0 353 190 Epoxidharz-Zusammensetzungen enthaltend ein Addukt aus einem Epoxidharz und einem carboxylierten Butadien-Acrylnitrilcopolymeren sowie ein Umsetzungsprodukt eines hydroxyl-, mercapto- oder aminoterminierten Polyalkylenglycols mit einer Phenolcarbonsäure mit nachfolgender Umsetzung der phenolischen Gruppe mit einem Epoxidharz vor. Der EP-A-0 353 190 ist zu entnehmen, daß diese Zusammensetzungen sich zur Herstellung von Klebstoffen, Klebefilmen, Patches, Dichtungsmassen, Lacken oder Matrixharzen eignet.

Gemäß der Lehre der EP-A-0 354 498 bzw. EP-A-0 591 307 lassen sich reaktive Schmelzklebstoffzusammensetzungen aus einer Harzkomponente, mindestens einem thermisch aktivierbaren latenten Härter für die Harzkomponente sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropierhilfsmittel und weiteren üblichen Zusätzen herstellen, wobei die Harzkomponente durch die Umsetzung von einem bei Raumtemperatur festen Epoxidharz und einem bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharz mit einem oder mehreren

linearen oder verzweigten Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen erhältlich sind. Dabei sollen die Epoxidharze in einer solchen Menge, bezogen auf das Amino-terminierte Polyoxypropylen, eingesetzt werden, daß ein Überschuß an Epoxidgruppen bezogen auf die Aminogruppen gewährleistet ist. Diese Klebstoffzusammensetzungen weisen bereits einen hohen Schälwiderstand im Winkelschälversuch auf, der auch bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, reaktive Klebstoffe der eingangs genannten Art dahingehend weiter zu verbessern, daß sie eine ausreichende Flexibilität aufweisen, eine erhöhte Schälfestigkeit nicht nur bei Raumtemperatur sondern insbesondere auch bei tiefen Temperaturen unter 0°C aufweisen. Insbesondere soll die Schälfestigkeit bei tiefen Temperaturen und schlagartiger Belastung einen möglichst hohen Wert aufweisen, damit strukturell geklebte Bauteile auch im Falle eines Unfalls (Crash-Verhalten) den modernen Sicherheitsanforderungen im Fahrzeugbau entsprechen. Dabei sollen diese Verbesserungen ohne Beeinträchtigung der Schälfestigkeit bei hohen Temperaturen sowie der Zugscherfestigkeit erzielt werden. Die reaktiven Klebstoffe müssen darüber hinaus unmittelbar nach der Applikation und vor dem endgültigen Aushärten eine ausreichende Auswaschbeständigkeit haben. Dazu müssen die Klebstoff-Zusammensetzungen als Schmelzklebstoff, als hochviskoser, warm zu verarbeitender Klebstoff formulierbar sein. Eine andere Möglichkeit ist die Formulierung als Klebstoff, der durch eine thermische Vorreaktion im sogenannten „Rohbau-Ofen" oder durch Induktionsheizung der Fügeteile geliert werden kann.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Bereitstellung von Zusammensetzungen, die

A) ein Copolymeres mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen sowie
B) ein Reaktionsprodukt aus einem Di- oder Polyamin mit einem Carbonsäureanhydrid und einem Polyphenol oder Aminophenol sowie
C) mindestens ein Epoxidharz enthalten.

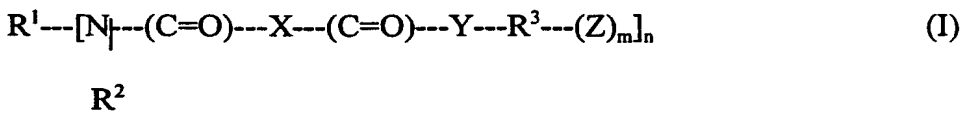
Dabei können die Komponenten A), B) und C) jeweils auch Gemische von Verbindungen der angegebenen Art sein. Vorzugsweise werden die Komponenten A) und B) in separaten Reaktionen mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an Epoxidharzen umgesetzt und anschließend ggf. mit weiteren Epoxidharzen, thermisch aktivierbaren Härtern und/oder weiteren Zusätzen gemischt.

Beispiele für die Copolymeren der Aufbaukomponente A) sind 1,3-Dienpolymere mit Carboxylgruppen und weiteren polaren ethylenisch ungesättigten Comonomeren. Als Dien kann dabei Butadien, Isopren oder Chloropren eingesetzt werden, bevorzugt ist Butadien. Beispiele für polare, ethylenisch ungesättigte Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, niedere Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise deren Methyl- oder Ethylester, Amide der Acryl- oder Methacrylsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Maleinsäure oder deren niedrere Alkylester oder Halbester, oder Maleinsäure- oder Itakonsäureanhydrid, Vinylester wie beispielsweise Vinylacetat oder insbesondere Acrylnitril oder Methacrylnitril. Ganz besonders bevorzugte Copolymere A) sind Carboxyl-terminierte Butadienacrylnitrilcopolymere (CTBN), die in flüssiger Form unter dem Handelsnamen Hycar von der Firma B. F. Goodrich angeboten werden. Diese haben Molekulargewichte zwischen 2000 und 5000 und Acrylnitrilgehalte zwischen 10 % und 30 %. Konkrete Beispiele sind Hycar CTBN 1300 X 8, 1300 X 13 oder 1300 X 15.

Weiterhin können als Aufbaukomponente A) auch die aus der US-A-5 290 857 bzw. aus der US-A-5 686 509 bekannten Kern/Schale-Polymeren eingesetzt werden. Dabei sollen die Kernmonomeren eine Glasübergangstemperatur von kleiner oder gleich –30 °C haben, diese Monomeren können ausgewählt werden aus der Gruppe der vorgenannten Dienmonomeren oder geeigneten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren, ggf. kann das Kernpolymer in geringer Menge vernetzende Comonomereinheiten enthalten. Die Schale ist dabei aus Copolymeren aufgebaut, die eine Glasübergangstemperatur von mindestens 60 °C hat. Die Schale ist vorzugsweise aus niederen Alkylacrylat oder Methacrylat-Monomereinheiten (Methyl- bzw. Ethylester) sowie polaren Monomeren wie (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Styrol oder radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden.

Besonders bevorzugt für die Aufbaukomponente A) sind jedoch die Addukte aus Epoxidharzen und den vorgenannten flüssigen CTBN-Kautschuken.

Die Komponente B) kann durch die nachfolgende Formel I dargestellt werden,



(I)

Dabei bedeuten
m = 1 oder 2,

n = 2 oder 3,
R^1 ein aminotherminierter Rest eines Polyalkylenglykols nach dem Entfernen der funktionellen Gruppen,
R^2 = H, C_1- bis C_6-Alkyl, -Aryl oder –(C=O)–, wobei für R^2 = -(C=O)- die beiden Carbonylgruppen, der Stickstoff und X einen fünfgliedrigen cyclischen Imidring bilden,
X = C_2- bis C_6-Alkyl oder Rest eines aromatischen Carbonsäureanhydrids oder -dianhydrids nach dem Entfernen der cyclischen Anhydridgruppe(n),
Y = -O-, -S- oder –NR^4-, wobei R^4 = H oder C_1- bis C_4-Alkyl oder Phenyl,
R^3 = ein carbocyclisch-aromatischer oder araliphatischer m + 1 wertiger Rest mit direkt an den aromatischen Ring gebundenen Gruppen Z und Z = O, H oder –NHR^4.

Dabei ist die Komponente B) ein Reaktionsprodukt aus einem Di- oder Polyamin und einem Carbonsäureanhydrid, wobei das stöchiometrische Verhältnis so gewählt wird, daß das Carbonsäureanhydrid in vorzugsweise doppeltem Überschuß gegenüber den Aminogruppen ist, anschließend werden die verbleibenden Carbonsäureanhydridgruppen oder Carbonsäuregruppen mit einem Polyphenol oder Aminophenol in stöchiometrischem Überschuß so umgesetzt, daß das Kondensationsprodukt phenolische oder Amino-Endgruppen trägt. Dieses Kondensationsprodukt wird in der Regel direkt in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingemischt, es kann jedoch auch mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an Epoxidharzen so umgesetzt werden, daß ein Kondensationsprodukt mit terminalen Epoxidgruppen entsteht.

Für die Kondensation können im Prinzip eine Vielzahl von Di- oder Polyaminen verwendet werden, bevorzugt werden jedoch aminoterminierte Polyal-

kylenglycole, insbesondere di- oder trifunktionelle aminoterminierte Polypropylenglykole, Polyethylenglykole oder Copolymere von Propylenglykol und Ethylenglykol. Diese sind auch unter dem Namen „Jeffamin" (Handelsname der Firma Huntsman) bekannt. Weiterhin besonders geeignet sind die aminoterminierten Polyoxytetramethylenglykole, auch Poly-THF genannt. Außerdem sind aminoterminierte Polybutadiene als Aufbaukomponenten geeignet. Die animoterminierten Polyalkylenglycole haben Molekulargewichte zwischen 400 und 5000.

Beispiele für geeignete Carbonsäureanhydride sind Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- oder Sebacinsäureanhydrid oder insbesondere Anhydride oder Dianhydride von aromatischen Carbonsäuren oder deren Hydrierungsprodukte wie Phthalsäure-, Benzoltricarbonsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure-, Mellophansäure-, Pyromelitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalintetracarbonsäure-, Perylen-dianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethantetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropantetracarbonsäure- oder Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid sowie deren Mischungen.

Neben den vorgenannten Carbonsäureanhydriden können auch maleinisierte Öle und Fette als Anhydridkomponenten für die Herstellung des Kondensationsproduktes B) verwendet werden. Maleinisierte Öle und Fette sowie niedermolekulare Polyene werden bekanntermaßen durch En-Reaktion oder durch frei radikalische Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit ungesättigten Verbindungen hergestellt.

Die für das Kondensationsprodukt B) einzusetzenden Polyphenole oder Aminophenole sind entweder aromatische Di- oder Trihydroxyverbindungen, die sich von einem ein- oder mehrkernigen carbocyclisch-aromatischen Rest ableiten oder es sind die entsprechenden Amino-hydroxyverbindungen. Dabei können die aromatischen Ringe entweder kondensiert oder über Brükkenglieder oder über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein.

Beispiele für die erstgenannten Verbindungen sind Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Isomere des Dihydroxynaphthalins (Isomeren-rein oder Mischung mehrerer Isomerer) Isomere des Dihydroxyanthracens sowie die entsprechenden Amino-hydroxy-verbindungen. Die Polyphenole oder Aminophenole, die sich von carbocyclisch-aromatischen Verbindungen herleiten, deren aromatische Kerne über Brückenglieder verknüpft sind lassen sich durch die allgemeine Formel II darstellen:

Z---AR---B---AR---Z (II)

worin Z die oben definierte Bedeutung hat,
AR steht für einen einkernigen aromatischen Rest, der ggf. durch Alkyl oder Alkenylreste weiter substituiert sein kann.
B steht für das Brückenglied, dieses kann ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus einer covalenten Bindung, $-CR^5R^6-$, -O-, -S-, $-SO_2-$, -CO-, -COO-, $-CONR^7-$ und SiR^8R^9-. Dabei bedeuten R^5, R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, $-CF_3$ oder C_1-C_6 Alkyl oder R^5 und R^6 bilden zusammen mit dem gemeinsamen C-Atom einen cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 7 Ring C-Atomen, R^8 und R^9 bedeuten C_1-C_6-Alkyl. Dabei können die beiden Gruppierungen B und Z in der Formel II unabhängig voneinander in ortho-, meta- oder para-Stellung angeordnet sein. Besonders bevorzugte

Verbindungen der Formel II sind 4,4'-Dihydroxy-diphenyl oder die Bisphenole A und/oder F.

Als Epoxidharze für die Komponente C) bzw. für die Epoxid-Adduktbildung bzw. zur Abmischung der Komponenten A) und B) eignen sich eine Vielzahl von Polyepoxiden, die mindestens 2 1,2-Epoxigruppen pro Molekül haben. Das Epoxid-Äquivalent dieser Polyepoxide kann zwischen 150 und 4000 variieren. Die Polyepoxide können grundsätzlich gesättigte, ungesättigte, cyclische oder acyclische, aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Polyepoxidverbindungen sein. Beispiele für geeignete Polyepoxide schließen die Polyglycidylether ein, die durch Reaktion von Epichlorhydrin oder Epibromhydrin mit einem Polyphenol in Gegenwart von Alkali hergestellt werden. Hierfür geeignete Polyphenole sind beispielsweise Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Bisphenol A (Bis-(4-Hydroxy-phenyl)-2,2-propan)), Bisphenol F (Bis(4-hydroxyphenyl)methan), Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, 1,5-Hydroxynaphthalin.

Weitere prinzipiell geeignete Polyepoxide sind die Polyglycidylether von Polyalkoholen oder Diaminen. Diese Polyglycidylether leiten sich von Polyalkoholen wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, Triethylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan ab.

Weitere Polyepoxide sind Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Umsetzungen von Glycidol oder Epichlorhydrin mit aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure oder Dimerfettsäure.

Weitere Epoxide leiten sich von den Epoxidierungsprodukten olefinisch ungesättigter cycloaliphatischer Verbindungen oder von nativen Ölen und Fetten ab.

Ganz besonders bevorzugt werden die Epoxidharze, die sich durch Reaktion von Bisphenol A oder Bisphenol F und Epichlorhydrin ableiten. Dabei werden in der Regel Mischungen aus flüssigen und festen Epoxidharzen eingesetzt, wobei die flüssigen Epoxidharze vorzugsweise auf der Basis des Bisphenols A sind und ein hinreichend niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere für die Adduktbildung der Komponenten A) und B) werden bei Raumtemperatur flüssige Epoxidharze eingesetzt, die in der Regel ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis etwa 220 haben, besonders bevorzugt ist ein Epoxi-Äquivalentgewichtbereich von 182 bis 192.

Die Härte des reaktiven Klebstoffes im erkalteten Zustand, d. h. insbesondere nach dem Auftragen auf das zu fügende Substrat, aber vor der Aushärtung, hängt vom Kondensationsgrad und damit Molekulargewicht insbesondere der Komponente B) ab sowie vom Verhältnis von festem Epoxidharz zu flüssigem Epoxidharz. Je höher der Kondensationsgrad (und damit das Molekulargewicht) des Kondensationsproduktes B) ist und je größer der Anteil an festem Epoxidharz in der Zusammensetzung ist, um so härter ist der erkaltete, semikristalline Klebstoff.

Als thermisch aktivierbare oder latente Härter für das Epoxidharz-Bindemittelsystem aus den Komponenten A), B) und C) können Guanidine, substituierte Guanidine, substituierte Harnstoffe, Melaminharze, Guanamin-Derivate, cyclische tertiäre Amine, aromatische Amine und/oder deren Mischungen

eingesetzt werden. Dabei können die Härter sowohl stöchiometisch mit in die Härtungsreaktion einbezogen sein, sie können jedoch auch katalytisch wirksam sein. Beispiele für substituierte Guanidine sind Methylguanidin, Dimethylguanidin, Trimethylguanidin, Tetramethylguanidin, Methylisobiguanidin, Dimethylisobiguanidin, Tetramethylisobiguanidin, Hexamethylisobiguanidin, Hepamethylisobiguanidin und ganz besonders Cyanuguanidin (Dicyandiamid). Als Vertreter für geeignete Guanamin-Derivate sein alkylierte Benzoguanamin-Harze, Benzoguanamin-Harze oder Methoximethylethoxymethylbenzoguanamin genannt. Für die einkomponenten, hitzehärtenden Schmelzklebstoffe ist selbstverständlich das Auswahlkriterium die niedrige Löslichkeit dieser Stoffe bei Raumtemperatur in dem Harzsystem, so daß hier feste, feinvermahlene Härter den Vorzug haben, insbesondere ist Dicyandiamid geeignet. Damit ist eine gute Lagerstabilität der Zusammensetzung gewährleistet.

Zusätzlich oder anstelle von den vorgenannten Härtern können katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe eingesetzt werden. Dies sind insbesondere der p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Prinzipiell können auch katalytisch wirksame tertiäre Acryl- oder Alkyl-Amine, wie beispielsweise das Benzyldimethylamin, Tris(dimethylamino)phenol, Piperidin oder Piperidinderivate eingesetzt werden, diese haben jedoch vielfach eine zu hohe Löslichkeit in dem Klebstoffsystem, so daß hier keine brauchbare Lagerstabilität des einkomponentigen Systems erreicht wird. Weiterhin können diverse, vorzugsweise feste Imidazolderivate als katalytisch wirksame Beschleuniger eingesetzt werden. Stellvertretend genannt seien 2-Ethyl-2-methylimidazol, N-Butylimidazol, Benzimidazol sowie N-C_1 bis C_{12}-Alkylimidazole oder N-Arylimidazole.

In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Klebstoffe weiterhin an sich bekannte Füllstoffe wie zum Beispiel die diversen gemahlenen oder gefällten Kreiden, Ruß, Calcium-Magnesiumcarbonate, Schwerspat sowie insbesondere silicatische Füllstoffe vom Typ des Aluminium-Magnesium-Calcium-Silicats, z. B. Wollastonit, Chlorit.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen gängige weitere Hilfs- und Zusatzmittel wie z. B. Weichmacher, Reaktivverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Netzmittel, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren und/oder Farbpigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe lassen sich einerseits als einkomponentige Klebstoffe formulieren, wobei diese sowohl als hochviskose warm applizierbare Klebstoffe formuliert werden können als auch als thermisch härtbare Schmelzklebstoffe. Weiterhin können diese Klebstoffe als einkomponentige vorgelierbare Klebstoffe formuliert werden, im letztgenannten Fall enthalten die Zusammensetzungen entweder feinteilige thermoplastische Pulver wie z. B. Polymethacrylate, Polyvinylbutyral oder andere thermoplastische (Co)polymere oder das Härtungssystem ist so abgestimmt, daß ein zweistufiger Härtungsprozeß stattfindet, wobei der Gelierungsschritt nur eine teilweise Aushärtung des Klebstoffes bewirkt und die Endaushärtung im Fahrzeugbau z. B. in einem der Lackieröfen, vorzugsweise der KTL-Ofen, stattfindet.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen können auch als zweikomponentige Epoxy-Klebstoffe formuliert werden, bei denen die beiden Reaktionskomponenten erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt

werden, wobei die Aushärtung dann bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur stattfindet. Als zweite Reaktionskomponente können hierbei die für zweikomponentige Epoxy-Klebstoffe an sich bekannten Reaktionskomponenten eingesetzt werden können, beispielsweise Di- oder Polyamine, aminoterminierte Polyalkylenglykole (z. B. Jeffamine, Amino-Poly-THF) oder Polyaminoamide. Weitere Reaktivpartner können mercaptofunktionelle Prepolymere sein wie z. B. die flüssigen Thiokol-Polymere. Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Epoxyzusammensetzungen auch mit Carbonsäureanhydriden als zweiter Reaktionskomponente in zweikomponentigen Klebstofformulierungen ausgehärtet werden.

Neben den eingangs erwähnten Anwendungen können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen auch als Vergußmassen in der Elektro- oder Elektronikindustrie, als Die-Attach-Klebstoff in der Elektronik zum Verkleben von Bauteilen auf Leiterplatten eingesetzt werden. Weitere Einsatzmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Matrix-Materialien für Verbundwerkstoffe wie z. B. faserverstärkte Verbundwerkstoffe.

Ein ganz besonders bevorzugtes Anwendungsfeld der erfindungsgemäßen Klebstoffe sind jedoch strukturelle Verklebungen im Fahrzeugbau.

Je nach Anforderungsprofil an den Klebstoff in bezug auf seine Verarbeitungseigenschaften, die Flexibilität, Schlagschälfestigkeit oder Zugfestigkeit können die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten in verhältnismäßig weiten Grenzen variieren. Typische Bereiche für die wesentlichen Komponenten sind:

- Komponente A): 5-25 Gew.-%, vorzugsweise 10-20 Gew.-%
- Komponente B): 5-30 Gew.-%, vorzugsweise 5-20 Gew.-%
- Komponente C): 10-45 Gew.-%, vorzugsweise 15-30 Gew.-%, wobei sich diese Komponente aus einem oder mehreren flüssigen und/oder festen Epoxidharzen zusammensetzt, wobei sie gegebenenfalls auch niedermolekulare Epoxide als Reaktivverdünner enthalten kann,
- Füllstoffe: 10-40 Gew.-%,
- Härterkomponente (für thermisch härtbare Einkomponentensysteme): 1-10 Gew.-%, vorzugsweise 3-8 Gew.-%,
- Beschleuniger: 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%,
- Rheologie-Hilfsmittel (Thixotropiermittel): 0,5-5 Gew.-%.

Wie bereits eingangs erwähnt, steigen die Anforderungen an moderne Strukturklebstoffe im Fahrzeugbau ständig weiter an, da immer mehr Bauelemente auch tragender Natur durch Klebeverfahren gefügt werden. Wie bereits in dem Aufsatz von G. Kötting und S. Singh, „Anforderungen an Klebstoffe für Strukturverbindungen im Karosseriebau", Adhesion 1988, Heft 9, Seite 19 bis 26 ausgeführt, müssen die Klebstoffe zum einen praxisrelevante Aspekte der Fertigung erfüllen, hierzu gehören automatisierbare Verarbeitung in kurzen Taktzeiten, Haftung auf geölten Blechen, Haftung auf verschiedenen Blechsorten sowie Kompatibilität mit den Prozeßbedingungen der Lackierstraße (Beständigkeit gegen Wasch- und Phosphatierbäder, härtbar während des Einbrennens der KTL-Grundierung, Beständigkeit gegenüber den nachfolgenden Lackier- und Trockungsoperationen). Darüber hinaus müssen moderne Strukturklebstoffe auch im ausgehärteten Zustand steigende Festigkeits- und Verformungseigenschaften erfüllen. Hierzu gehören die hohe Korrosions- oder Biegesteifigkeit der strukturellen Bauteile sowie die Verformbarkeit bei mechanischer Belastung der Verklebung. Eine

möglichst hohe Verformbarkeit der Bauteile gewährleistet einen erheblichen Sicherheitsvorteil bei stoßartiger Belastung (Crash-Verhalten) bei einem Unfall. Dieses Verhalten läßt sich am besten durch die Ermittlung der Schlagarbeit für ausgehärtete Verklebungen ermitteln, hierbei sind sowohl bei hohen Temperaturen bis +90 °C als auch insbesondere bei tiefen Temperaturen bis zu –40 °C ausreichend hohe Werte für die Schlagarbeit bzw. Schlagschälarbeit wünschenswert bzw. erforderlich. Dabei soll zusätzlich eine möglichst hohe Zugscherfestigkeit erzielt werden. Beide Festigkeiten müssen auf einer Vielzahl von Substraten, hauptsächlich geölten Blechen, wie z. B. Karosseriestahlblech, nach den verschiedensten Methoden verzinktes Stahlblech, Blechen aus diversen Aluminiumlegierungen oder auch Magnesiumlegierungen sowie mit organischen Beschichtungen vom Typ „Bonazinc" oder „Granocoat" im Coil-Coating-Verfahren-beschichteten Stahlbleche erzielt werden. Wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt werden wird, erfüllen die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen diese Anforderungen überraschender Weise in einem sehr hohen Ausmaß.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Mengenangaben Gewichtsteile wenn nicht anders angegeben.

Allgemeine Herstellung für die Komponente A)

Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren wurden bei 140 °C ein Carboxy-terminiertes Poly(butadien-co-acrylnitril) (Hycar CTBN 1300 X 13) mit einem etwa 10 molaren Überschuß eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes 3 Stunden lang umgesetzt bis zur Konstanz der Reaktion.

Allgemeine Herstellung für das Kondensationsprodukt B)

1 Mol des Carbonsäureanhydrids bzw. Dicarbonsäureanhydrids wurden in einem rühr- und heizbaren Reaktionskessel unter Stickstoffatomosphäre bei 120 °C bis 160 °C mit 0,4 bis 0,7 Mol eines aminoterminierten Polyalkylenglykols 3 bis 4 Stunden lang zur Reaktion gebracht, wobei das Polyamin vorgelegt wurde und zunächst auf 130°C aufgeheizt wurde. Das so gebildete Addukt wurde mit etwa 1,1 bis 1,5 Mol eines Polyphenols umgesetzt bis zur Reaktionskonstanz. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) verfolgt. Dieses phenolterminierte Polymer wurde dann mit einem Epoxidharz, vorzugsweise einem Diglycidylether des Bisphenols A (DGBEA) gemischt.

Allgemeine Herstellung des Klebstoffs

In einem Kneter wurden bei Raumtemperatur oder ggf. bei 80 °C die Komponenten A), B) sowie ein flüssiges Epoxidharz und ein festes Epoxidharz unter Zugabe der Füllstoffe, Härter, Beschleuniger und Rheologiehilfsmittel bis zur Homogenität gemischt und anschließend ggf. in noch warmem Zustand in die Lagerbehälter abgefüllt.

Beispiele 1 bis 6

Gemäß der allgemeinen Herstellung für das Kondensationsprodukt B) wurden aus Jeffamine-D-2000 (Polyoxylpropylendiamin, Molekulargewicht 2000) Pyromellitsäuredianhydrid und Resorcin die in Tabelle 1 aufgeführten Kondensationsprodukte B) hergestellt.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5	6
D-2000	219,0	229,5	222,0	235,5	237,6	200,0
PMSA	48,0	42,0	48,0	41,4	36,9	31,3
Resorcin	33,0	28,5	30,0	31,2	25,5	18,7

D-2000 = Jeffamine D-2000
PMSA = Pyromellitsäuredianhydrid

Die Komponente A) wurde nach dem oben angegebenen Verfahren aus Hycar CTBN 1300 X13 und einem flüssigen DGEBA-Harz hergestellt. Es resultierte eine Zusammensetzung mit 40 % Butylkautschuk und einem Epoxyäquivalentgewicht von 900, Viskosität bei 80°C 200 Pa.s.

Beispiele 7 bis 12

Aus den Komponenten B) gemäß Beispiel 1 bis 6, der Komponente A) sowie einem flüssigen DGEBA-Harz (Epoxyäquivalentgewicht 189), Füllstoffen, Dicyandiamid als Härter sowie Beschleunigern und hydrophober Kieselsäure als Thixotopiermittel wurden erfindungsgemäße Klebstoffzusammen-

setzungen hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2 Erfindungsgemäße Klebstoffe

Beispiel	7	8	9	10	11	12
Komponente B) aus Beispiel 1	13,5					
Komponente B) aus Beispiel 2		13,5				
Komponente B) aus Beispiel 3			13,5			
Komponente B) aus Beispiel 4				13,5		
Komponente B) aus Beispiel 5					13,5	
Komponente B) aus Beispiel 6						13,5
Komponente A)	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
DGEBA-Harz flüssig	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
Wollastonit	33,7	33,7	33,7	33,7	33,7	33,7
Dicyandiamid	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Fenuron	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Kieselsäure, hydrophob	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Wollastonit Füllstoff
Kieselsäure: Cabosil TS 720

In der Tabelle 3 sind die klebetechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele und die klebetechnischen Eigenschaften von Klebstoffen gemäß Stand der Technik gegenübergestellt. Bei dem Klebstoff des Vergleichsversuchs 1 handelte es sich um Terokal 5051 der Firma Henkel Teroson, dieser Klebstoff wurde auf der Basis der Lehre der EP-A-0 354 498 hergestellt. Bei dem Klebstoff des Vergleichsversuches 2 handelt es sich um Betamate 1044/3 der Firma Gurit Essex. Es wird angenommen, daß dieser Klebstoff auf der Basis der Lehre der EP-A-0 308 664 hergestellt wurde.

Tabelle 3 Klebetechnische Eigenschaften

Beispiel	7	8	9	10	11	12	Vergleich 1	Vergleich 2
Impact -40°C [J]	8,7	11,7	9,4	13,1	6,7	0,7	0,5	3,3
Impact -20°C [J]	12,7	14,7	13,4	16,2	10,5	1,9	0,4	2,6
Impact 0°C [J]	13,2	13,6	15,0	16,8	12,1	3,9	0,9	4,4

Impact RT [J]	15,5	14,7	16,1	16,0	12,9	5,0	2,1	5,2
ZSF -40°C [Mpa]	34,1 scf	31,1 scf	25,2 scf	30,9 cf	28,4 cf	37,8; 80%cf	19,8 cf	20,2 cf
ZSF RT [Mpa]	25,7 cf	22,7 cf	21,6 cf	22,5 cf	18,7 cf	16,4; 80%cf	21,8 cf	21,6 cf
ZSF +90°C [Mpa]	14,8 c	11,9 cf	11,4 cf	12,0 cf	11,0 cf	12,4 cf	10,9 cf	11,1 cf
500 h SST	20,3 c	17,0 cf	17,0 cf	18,9 cf	17,0 cf	n.a.	19,3 cf	18,8 cf
1000 h SST	19,1 c	17,9 cf	14,5 cf	18,2 cf	16,6 cf	n.a.	17,5 cf	16,7 cf

Impact: Schlagschältest nach ISO 11343 bei 2 m/sec
RT: Raumtemperatur
ZSF: Zugscherfestigkeit nach DIN 53283
SST: Salzsprühtest nach DIN 50021
Cf: kohäsives Bruchbild 100%, wenn nicht anders angegeben
Scf: kohäsives Bruchbild mit teilweisem Filmrückstand auf einem Substrat

Wie aus diesen Versuchsergebnissen ersichtlich ist, ist die Schlagschälarbeit gemäß ISO 11343 bei den erfindungsgemäßen Klebstoffen um ein Mehrfaches höher als bei den Klebstoffen gemäß Stand der Technik. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen ist die Schlagschälarbeit der erfindungsgemäßen Klebstoffe deutlich besser als bei denen des Standes der Technik, ohne daß die Zugscherfestigkeit oder das Alterungsverhalten im Salzsprühtest darunter leidet.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, herstellbar durch Umsetzung eines Carbonsäureanhydrids oder Carbonsäuredianhydrids mit einem Di- oder Polyamin und einem Polyphenol oder Aminophenol.

2. Zusammensetzungen enthaltend
 A) ein Copolymeres mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von – 30°C oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen
 B) ein Reaktionsprodukt herstellbar durch Umsetzung eines Carbonsäureanhydrids oder –dianhydrids mit einem Di- oder Polyamin und einem Polyphenol oder Aminophenol
 C) mindestens ein Epoxidharz.

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein Copolymeres auf Butadienbasis ist.

4. Zusammensetzungen nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein carboxylgruppenhaltiges Copolymeres auf der Basis von Butadien-Acrylnitril, Butadien-(Meth)acrylsäureestern, ein Butadien-Acrylnitril-Styrol-Copolymeres oder ein Butadien-(meth)acrylat-Styrol-Copolymeres ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein Kern-Schale-Polymer ist, dessen Kernpolymer ein Dien-Polymer oder ein (Meth)-acrylat-Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von – 30°C oder niedriger und das gegebenenfalls mit

0,01 bis 5 Gew.% eines di-olefinischen Comonomers vernetzt sein kann und dessen Schalenpolymer eine Glasübergangstemperatur von 60°C oder höher hat und das aus Monomeren aus der Gruppe Alkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylnitril, (Methyl)-Styrol und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden oder deren Mischungen aufgebaut ist.

6. Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) ein Addukt aus einem Epoxidharz und einem Copolymer gemäß Anspruch 2 bis 5 eingesetzt wird.

7. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) aus
 a) einem Carbonsäureanhydrid ausgewählt aus Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- oder Sebacinsäureanhydrid oder Phthalsäure-, Benzoltricarbonsäureanhydrid, Mellophansäure-, Pyromellitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-, Perylendianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethanetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropantetracarbonsäure-, Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid oder deren Mischungen und
 b) einem Polyamin ausgewählt aus Polyethylenglycol-, Polypropylenglycol-, Polyoxytetramethylen- oder Polybutadien-Di- oder Triamin und
 c) einem Polyphenol oder Aminophenol

 durch Kondensationsreaktion hergestellt wurde.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) nach Anspruch 7 in einem flüssigen Polyepoxid gelöst wurde.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) nach Anspruch 7 mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Polyepoxids umgesetzt wurde.

10. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu den Komponenten A), B) und C)
 D) einen latenten Härter aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine, feste aromatische Diamine und/oder einen Härtungsbeschleuniger sowie
 E) gegebenenfalls Weichmacher, Reaktionsverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Füllstoffe, Netzmittel und/oder Alterungsschutzmittel und/oder Stabilisatoren enthält.

11. Verfahren zum Härten der Komponenten A), B), C), D) und gegebenenfalls E) gemäß Anspruch 10 durch Erwärmen der Zusammensetzung auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C.

12. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 als hochfester, schlagfester Strukturklebstoff im Fahrzeugbau, Flugzeugbau oder Schienenfahrzeugbau.

13. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, als Vergußmassen in der Elektro- bzw.

Elektronikindustrie sowie als Die-Attach-Klebstoff bei der Herstellung von Leiterplatten in der Elektronikindustrie.

14. Verfahren zum Verkleben von metallischen und/oder Verbundwerkstoffen gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte

- Aufbringen der Klebstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 10 auf mindestens eine der zu fügenden Substratoberflächen gegebenenfalls nach vorheriger Reinigung und/oder Oberflächenbehandlung
- Fügen der Bauteile
- gegebenenfalls Vorgelieren der Klebstoffzusammensetzung
- Aushärten der Verklebung durch Erwärmen der Bauteile auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 180°C.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : **C08L 63/00, C08G 59/00, C09J 163/00**	**A3**	**(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:** **WO 00/20483** **(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:** 13. April 2000 (13.04.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07143

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1999 (25.09.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 45 607.7 6. Oktober 1998 (06.10.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE]; Hans–Bunte–Strasse 4, D–69123 Heidelberg (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SCHENKEL, Hubert [DE/DE]; Robert–Schumann–Strasse 19/1, D–69207 Sandhausen (DE).

(74) Anwalt: MATHES, Nikolaus; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Patente (VTP), D–40191 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, PL, SK, TR, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 13. Juli 2000 (13.07.00)

(54) Title: IMPACT–RESISTANT EPOXIDE RESIN COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: SCHLAGFESTE EPOXIDHARZ–ZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract

Condensation products comprised of carboxylic acid dianhydrides, diamines or polyamines, especially polyoxyalkylene amines and polyphenolene or aminophenolene are suited as structural constituents for epoxide resin compositions. In addition, these compositions contain conventional rubber–modified epoxide resins and liquid and/or solid polyepoxides and conventional hardeners and accelerators, and they optionally contain fillers and rheology auxiliary agents. The inventive compositions are suited as impact–resistant, impact–peel–resistant and peel–resistant adhesives used in vehicle manufacturing and in electronics. These adhesives exhibit very good impact–peel characteristics, especially at very low temperatures.

(57) Zusammenfassung

Kondensationsprodukte aus Carbonsäuredianhydriden, Di– oder Polyaminen, insbesondere Polyoxyalkylenaminen und Polyphenolen oder Aminophenolen eignen sich als Aufbaukomponente für Expoxidharz–Zusammensetzungen. Zusätzlich enthalten diese Zusammensetzungen übliche kautschukmodifizierte Epoxidharze sowie flüssige und/oder feste Polyepoxide sowie übliche Härter und Beschleuniger und ggf. Füllstoffe und Reologiehilfsmittel. Derartige Zusammensetzungen eignen sich als schlagfeste, schlagschälfeste und schälfeste Klebstoffe im Fahrzeugbau und in der Elektronik. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen weisen diese Klebstoffe sehr gute Schlag–Schäl–Eigenschaften auf.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter...nal Application No
PCT/EP 99/07143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L63/00 C08G59/00 C09J163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 379 468 A (CIBA-GEIGY AG) 25 July 1990 (1990-07-25) page 2, line 25 - line 29 page 6, line 27 -page 11, line 37 page 12, line 11 - line 13 page 12, line 26 - line 29 page 12, line 51-54 page 12, line 57 -page 13, line 4 claims 1,11; examples 1-4	1-14
X	EP 0 258 556 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 9 March 1988 (1988-03-09) page 3, line 29 -page 4, line 41; claims 1-7; examples 1,,PART,B	1
	-/—	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 January 2000	31/03/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Lauteschlaeger, S

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern nal Application No
PCT/EP 99/07143

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 309 190 A (M&T CHEMICALS INC.) 29 March 1989 (1989-03-29) page 5, line 2,3; claims 1-3	1
X	US 5 686 509 A (NIPPON ZEON CO.) 11 November 1997 (1997-11-11) cited in the application column 1, line 36-42; claim 1 column 2, line 52-66; claim 6; examples 1-9	2-14
A	JP2129266 A 19900517 from PAJ XP002128787	2-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. nal Application No
PCT/EP 99/07143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 379468 A	25-07-1990	CA 2008031 A	20-07-1990
		DE 59008553 D	06-04-1995
		ES 2069052 T	01-05-1995
		JP 2232224 A	14-09-1990
		US 5006611 A	09-04-1991
EP 258556 A	09-03-1988	US 4820779 A	11-04-1989
		DE 3789693 D	01-06-1994
		DE 3789693 T	11-08-1994
		JP 63054434 A	08-03-1988
		JP 6207016 A	26-07-1994
		US 4996268 A	26-02-1991
EP 309190 A	29-03-1989	JP 1129071 A	22-05-1989
US 5686509 A	11-11-1997	JP 6330013 A	29-11-1994
		WO 9428082 A	08-12-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07143

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L63/00 C08G59/00 C09J163/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08G C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 379 468 A (CIBA-GEIGY AG) 25. Juli 1990 (1990-07-25) Seite 2, Zeile 25 - Zeile 29 Seite 6, Zeile 27 -Seite 11, Zeile 37 Seite 12, Zeile 11 - Zeile 13 Seite 12, Zeile 26 - Zeile 29 Seite 12, Zeile 51-54 Seite 12, Zeile 57 -Seite 13, Zeile 4 Ansprüche 1,11; Beispiele 1-4 ---	1-14
X	EP 0 258 556 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 9. März 1988 (1988-03-09) Seite 3, Zeile 29 -Seite 4, Zeile 41; Ansprüche 1-7; Beispiele 1,,PART,B --- -/---	1

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
26. Januar 2000	31/03/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Lauteschlaeger, S

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intes Aktenzeichen
PCT/EP 99/07143

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 309 190 A (M&T CHEMICALS INC.) 29. März 1989 (1989-03-29) Seite 5, Zeile 2,3; Ansprüche 1-3	1
X	US 5 686 509 A (NIPPON ZEON CO.) 11. November 1997 (1997-11-11) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 36-42; Anspruch 1 Spalte 2, Zeile 52-66; Anspruch 6; Beispiele 1-9	2-14
A	JP2129266 A 19900517 from PAJ XP002128787	2-14

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern aktenzeichen
PCT/EP 99/07143

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
EP 379468	A	25-07-1990	CA	2008031	A	20-07-1990
			DE	59008553	D	06-04-1995
			ES	2069052	T	01-05-1995
			JP	2232224	A	14-09-1990
			US	5006611	A	09-04-1991
EP 258556	A	09-03-1988	US	4820779	A	11-04-1989
			DE	3789693	D	01-06-1994
			DE	3789693	T	11-08-1994
			JP	63054434	A	08-03-1988
			JP	6207016	A	26-07-1994
			US	4996268	A	26-02-1991
EP 309190	A	29-03-1989	JP	1129071	A	22-05-1989
US 5686509	A	11-11-1997	JP	6330013	A	29-11-1994
			WO	9428082	A	08-12-1994

Impact-resistant Epoxide Resin Compositions

This invention relates to mixtures of special copolymers having at least one glass transition temperature of -30°C or lower and phenol-terminated polyamides or polyimides, mixtures of these components with epoxy resins and/or adducts of epoxy resins with the copolymer having a low glass transition temperature and/or the polyamide or the polyimide and heat-activatable latent hardeners for the resin components and optionally accelerators, fillers, thixotropicizing agents and other typical additives. The invention also relates to a process for the production of these compositions and to their use as a reactive adhesive.

Reactive epoxy-based hotmelt adhesives are known. In machine and vehicle construction and especially in the construction of aircraft, railway vehicles and motor vehicles, components of various metals and/or composite materials are increasingly being joined together with the aid of adhesives. Epoxy adhesives are widely used for high-strength structural bonding, more particularly as heat-curing one-component adhesives which, in many cases, are also formulated as reactive hotmelts. Reactive hotmelts are adhesives which are solid at room temperature and which soften and behave like a thermoplastic material at temperatures of up to about 80 to 90°C. It is only at relatively high temperatures of about 100°C and higher that the latent hardeners present in these hotmelt adhesives are thermally activated so that irreversible curing to a thermoset occurs. To join the components together, for example in the vehicle industry, the adhesive is first applied warm to at least one substrate surface, after which the parts to be joined are then fitted together. The adhesive then solidifies on cooling and, through this physical solidification, establishes adequate handling resistance, i.e. a temporary bond. The parts thus joined together are further treated in various washing, phosphating and dip painting baths.

It is only after this that the adhesive is cured at relatively high temperatures in an oven.

Conventional adhesives and hotmelt adhesives based on epoxy resins are hard and brittle in the cured state. Although the bonds obtained with them are generally characterized by very high tensile shear strength, the adhesives flake off under peel, impact or impact/peel stress, particularly at relatively low temperatures, so that loss of bond strength readily occurs when the adhesive joint is subjected to that kind of stress. Accordingly, numerous proposals have already been put forward with a view to so modifying epoxy resins by flexible additives that their brittleness is clearly reduced. One known process is based on the use of special rubber/epoxy resin adducts which are incorporated as heterodisperse phase in the epoxy resin matrix so that the epoxies become more impact-resistant. These epoxy resin compositions are also referred to as "toughened". Another known modification of epoxy resins of the above-mentioned type consists in the reaction of a carboxyl-terminated polybutadiene-co-acrylonitrile copolymer with an epoxy resin. This rubber/epoxy adduct is then dispersed in one or more different epoxy resins. The reaction of the epoxy resin with the carboxyl-containing butadiene/acrylonitrile rubber has to be conducted in such a way that the adduct is not prematurely cured. Although correspondingly modified epoxy resin compositions already represent a clear improvement over unmodified epoxy resins in relation to their impact strength, their behavior under peel or impact/peel stress is still not satisfactory.

EP-A-0 343 676 describes hotmelt adhesive compositions made up of a mixture of several epoxy resins, a phenolic resin and a polyurethane/epoxy adduct. The polyurethane/epoxy adduct present therein consists of a reaction product of several polyalkylene glycol homopolymers and copolymers containing primary and secondary OH groups, a diisocyanate and at least one epoxy resin. According to the

document in question, these hotmelt adhesive compositions show improved shear resistance, peel strength and impact strength in relation to various commercial one-component hotmelt adhesive compositions. Unfortunately, there is no reference to the adhesive properties of the cured adhesive joint at low temperatures.

US-A-5 290 857 describes an epoxy resin adhesive composition containing an epoxy resin and a powder-form core/shell polymer and a heat-activatable hardener for the epoxy resin. The powder-form core/shell polymer is composed of a core containing an acrylate or methacrylate copolymer with a glass transition temperature of -30°C or lower and a shell containing an acrylate or methacrylate copolymer which contains crosslinking monomer units and which has a glass transition temperature of 70°C or higher, the ratio by weight of the core to the shell being between 10:1 and 1:4. These compositions are said to have excellent adhesive properties, such as peel strength, tensile shear strength and T-peel strength, and also good partial gellability. No mention is made of the properties of bonds with these adhesives at low temperatures.

Similarly, **US-A-5,686,509** describes an adhesion-strengthening composition for epoxy resins consisting of powder-form copolymer particles ionically crosslinked with a mono- or divalent metal cation. The core of the core/shell polymer is composed of a diene monomer and optionally crosslinking monomer units and has a glass transition temperature of -30°C or lower. The shell copolymer has a glass transition temperature of at least 70°C and is made up of acrylate or methacrylate monomer units and radically polymerizable unsaturated carboxylic acid units. The adhesive composition is said to contain 15 to 60 parts by weight of the adhesion-strengthening copolymer powder and 3 to 30 parts by weight of a heat-activatable hardening agent to 100 parts of epoxy resin. These compositions are recommended for use as structural adhesives for automobile parts. No mention is made of the low temperature properties of

corresponding bonds.

EP-A-0 308 664 describes epoxy resin compositions which contain an epoxide adduct of a carboxyl-containing copolymer based on butadiene/acrylonitrile or similar butadiene copolymers and a reaction product of an elastomeric isocyanate-terminated prepolymer soluble or dispersible in epoxy resins with a polyphenol or aminophenol and subsequent reaction of this adduct with an epoxy resin. In addition, these compositions may contain one or more epoxy resins. Furthermore, aminofunctional hardeners, polyaminoamides, polyphenols, polycarboxylic acids and their anhydrides or catalytic hardeners and optionally accelerators are proposed for hardening these compositions. The compositions in question are said to be suitable as adhesives which can have high strength, a high glass transition temperature, high peel strength, high impact strength or high tear propagation resistance according to their particular composition.

Similarly, **EP-A-0 353 190** describes epoxy resin compositions containing an adduct of an epoxy resin and a carboxylated butadiene/acrylonitrile copolymer and a reaction product of a hydroxyl-, mercapto- or amino-terminated polyalkylene glycol with a phenol carboxylic acid with subsequent reaction of the phenolic group with an epoxy resin. According to EP-A-0 353 190, these compositions are suitable for the production of adhesives, adhesive films, patches, sealing compounds, paints or matrix resins.

According to the teaching of **EP-A-0 354 498** or **EP-A-0 591 307**, reactive hotmelt adhesive compositions can be produced from a resin component, at least one heat-activatable latent hardener for the resin component and optionally accelerators, fillers, thixotropicizing agents and other typical additives, the resin component being obtainable by the reaction of an epoxy resin solid at room temperature and an epoxy resin liquid at room temperature with one or more linear or branched amino-

terminated polyoxypropylenes. The epoxy resins are said to be used in such a quantity, based on the amino-terminated polyoxypropylene, that an excess of epoxy groups, based on the amino groups, is guaranteed. These adhesive compositions have a high peel resistance in the T-peel test which they retain even at low temperatures.

The problem addressed by the present invention was further to improve reactive adhesives of the type mentioned at the beginning to the extent that they would have adequate flexibility and increased peel strength not only at room temperature but also - and in particular - at low temperatures below 0°C. In particular, they would show high peel strength at low temperatures and under sudden stress so that, even in the event of a crash, structurally bonded parts would meet modern safety standards in vehicle construction. These improvements would be obtained without any deterioration in peel strength at high temperatures or in tensile shear strength. In addition, the reactive adhesives would have to exhibit adequate wash-out resistance immediately after application and before final curing. To that end, the adhesive compositions would have to lend themselves as hotmelts to formulation as a highly viscous adhesive suitable for warm application. Another possibility would be to formulate the compositions as an adhesive that could be gelled by a thermal preliminary reaction in a so-called "white body oven" or by induction heating of the joined parts.

The solution provided by the invention to the problem as stated above is defined in the claims and consists essentially in the provision of compositions which contain

A) a copolymer having at least one glass transition temperature of -30°C or lower and epoxy-reactive groups,

B) a reaction product of a di- or polyamine with a carboxylic anhydride and a polyphenol or aminophenol and

C) at least one epoxy resin.

Components A), B) and C) may also be mixtures of compounds of the type mentioned. Components A) and B) are preferably reacted with a large stoichiometric excess of epoxy resins in separate reactions and then optionally mixed with other epoxy resins, heat-activatable hardeners and/or other additives.

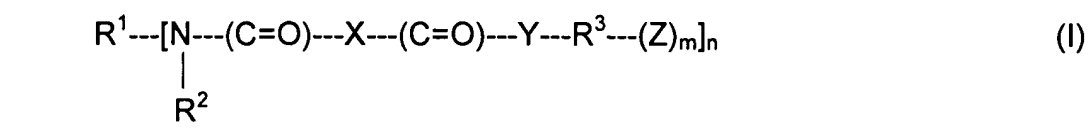
Examples of the copolymers of component A) are 1,3-diene polymers containing carboxyl groups and other polar ethylenically unsaturated comonomers. The diene may be butadiene, isoprene or chloroprene and is preferably butadiene. Examples of polar ethylenically unsaturated comonomers are acrylic acid, methacrylic acid, lower alkyl esters of acrylic or methacrylic acid, for example methyl or ethyl esters thereof, amides of acrylic or methacrylic acid, fumaric acid, itaconic acid, maleic acid or lower alkyl esters or semiesters thereof or maleic acid or itaconic anhydride, vinyl esters, such as for example vinyl acetate or - more particularly - acrylonitrile or methacrylonitrile. Most particularly preferred copolymers A) are carboxyl-terminated butadiene/acrylonitrile copolymers (CTBN) which are commercially available in liquid form under the name of Hycar from B.F. Goodrich. These copolymers have molecular weights of 2,000 to 5,000 and acrylonitrile contents of 10% to 30%. Actual examples are Hycar CTBN 1300 X 8, 1300 X 13 or 1300 X 15.

The core/shell polymers known from US-A-5,290,857 and from US-A-5,686,509 may also be used as component A). The core monomers should have a glass transition temperature of or below -30°C and may be selected from the group of diene monomers as mentioned above or suitable acrylate or methacrylate monomers. The core polymer may optionally contain crosslinking monomer units in small quantities. The shell is made up of copolymers which have a glass transition temperature of at least 60°C. The shell is preferably made up of lower alkyl acrylate or methacrylate monomer units (methyl or ethyl esters) and polar monomers, such as (meth)acrylonitrile, (meth)acrylamide, styrene or radical-

polymerizable unsaturated carboxylic acids or carboxylic anhydrides.

However, the adducts of epoxy resins and the liquid CTBN rubbers mentioned above are particularly preferred for component A).

Component B) may be represented by the following formula I:



(I)

in which

m = 1 or 2,

n = 2 or 3,

R^1 is an amino-terminated residue of a polyalkylene glycol after removal of the functional groups,

R^2 = H, C_{1-6} alkyl, aryl or -(C=O)-; where R^2 = -(C=O)-, the two carbonyl groups, the nitrogen and X form a five-membered cyclic imide ring,

X = C_{2-6} alkyl or the residue of an aromatic carboxylic anhydride or dianhydride after removal of the cyclic anhydride group(s),

Y = -O-, -S- or -NR^4-, where R^4 = H or C_{1-4} alkyl or phenyl,

R^3 is a carbocyclic-aromatic or araliphatic m+1-functional residue with groups Z directly attached to the aromatic ring and Z = O, H or -NHR^4.

Component B) is a reaction product of a di- or polyamine and a carboxylic anhydride, the stoichiometric ratio being selected so that the carboxylic anhydride is preferably in a two-fold excess over the amino groups, after which the remaining carboxylic anhydride groups or carboxylic acid groups are reacted with a polyphenol or aminophenol in a stoichiometric excess so that the condensation product bears terminal phenolic or amino groups. This condensation product is generally mixed directly into the compositions according to the invention although it may also be reacted with a large stoichiometric excess of epoxy resins so that an epoxy-terminated condensation product is formed.

In principle, a large number of diamines or polyamines may be used for the condensation although amino-terminated polyalkylene glycols, more particularly di- or trifunctional amino-terminated polypropylene glycols, polyethylene glycols or copolymers of propylene glycol and ethylene glycol, are preferably used. These glycols are also known under the name of "Jeffamine" (Huntsman). The amino-terminated polyoxytetramethylene glycols, also known as Poly-THF, are also particularly suitable. Other suitable synthesis components are amino-terminated polybutadienes. The amino-terminated polyalkylene glycols have molecular weights of 400 to 5,000.

Examples of suitable carboxylic anhydrides are maleic, succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic or sebacic anhydride or, more particularly, anhydrides or dianhydrides of aromatic carboxylic acids or hydrogenation products thereof, such as phthalic anhydride, benzenetricarboxylic anhydride, tetrahydrophthalic dianhydride, mellophanic dianhydride, pyromellitic dianhydride, 1,8:4,5- and 2,3:6,7-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, perylene dianhydride, biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride, diphenylether tetracarboxylic dianhydride, diphenylmethane tetracarboxylic dianhydride, 2,2-diphenylpropane tetracarboxylic dianhydride or benzophenone tetracarboxylic dianhydride and mixtures thereof.

Besides the carboxylic anhydrides mentioned above, maleinized oils and fats may also be used as anhydride components for the preparation of condensation product B). Maleinized oils and fats and low molecular weight polyenes are known to be prepared by ene reaction or by free radical reaction of maleic anhydride with unsaturated compounds.

The polyphenols or aminophenols to be used for condensation product B) are either aromatic di- or trihydroxy compounds derived from a mono- or polynuclear carbocyclic-aromatic radical or the corresponding aminohydroxy compounds. The aromatic rings may either be condensed

or attached to one another by binding links or by a covalent bond.

Examples of the compounds mentioned first are hydroquinone, resorcinol, pyrocatechol, isomers of dihydroxynaphthalene (pure isomers or mixture of several isomers), isomers of dihydroxyanthracene and the corresponding aminohydroxy compounds. The polyphenols or aminophenols, which are derived from carbocyclic-aromatic compounds of which the aromatic nuclei are attached by binding links, may be represented by the following general formula II:

Z---AR---B---AR---Z (II)

in which Z is as defined above,

AR is a mononuclear aromatic radical which may optionally be further substituted by alkyl or alkenyl radicals,

B stands for the binding link which may be selected from the group consisting of a covalent bond, $-CR^5R^6-$, -O-, -S-, $-SO_2-$, -CO-, -COO-, $-CONR^7-$ and SiR^8R^9- where R^5, R^6 and R^7 independently of one another represent hydrogen, $-CF_3$ or C_{1-6} alkyl or R^5 and R^6 together with the common C atom form a cycloaliphatic radical with 5 to7 ring C atoms, R^8 and R^9 represent C_{1-6} alkyl. The two groups B and Z in formula II independently of one another may be located in the ortho, meta or para position. Particularly preferred compounds corresponding to formula II are 4,4'-dihydroxydiphenyl or the bisphenols A and/or F.

Suitable epoxy resins for component C) or for forming the epoxy adduct or for mixing components A) and B) are any of a number of polyepoxides which contain at least two 1,2-epoxy groups per molecule. The epoxy equivalent of these polyepoxides may be between 150 and 4,000. Basically, the polyepoxides may be saturated, unsaturated, cyclic or acyclic, aliphatic, alicyclic, aromatic or heterocyclic polyepoxide compounds. Examples of suitable polyepoxides include the polyglycidyl

ethers which are obtained by reaction of epichlorohydrin or epibromohydrin with a polyphenol in the presence of alkali. Polyphenols suitable for this purpose are, for example, resorcinol, pyrocatechol, hydroquinone, bisphenol A (bis-(4-hydroxyphenyl)-2,2-propane)), bisphenol F (bis(4-hydroxyphenyl)methane), bis-(4-hydroxyphenyl)1,1-isobutane, 4,4'-dihydroxybenzophenone, bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethane, 1,5-hydroxy-naphthalene.

Other polyepoxides suitable in principle are the polyglycidyl ethers of polyalcohols or diamines. These polyglycidyl ethers are derived from polyalcohols, such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,4-butylene glycol, triethylene glycol, pentane-1,5-diol, hexane-1,6-diol or trimethylol propane.

Other polyepoxides are polyglycidyl esters of polycarboxylic acids, for example reaction products of glycidol or epichlorohydrin with aliphatic or aromatic polycarboxylic acids, such as oxalic acid, succinic acid, glutaric acid, terephthalic acid or dimer fatty acid.

Other epoxides are derived from the epoxidation products of olefinically unsaturated cycloaliphatic compounds or from native oils and fats.

The epoxy resins obtained by reaction of bisphenol A or bisphenol F are most particularly preferred. Mixtures of liquid and solid epoxy resins are generally used, the liquid epoxy resins preferably being based on bisphenol A and having a sufficiently low molecular weight. Epoxy resins liquid at room temperature which generally have an epoxy equivalent weight of 150 to about 220 and more particularly in the range from 182 to 192 are particularly preferred for the adduct formation of components A) and B).

The hardness of the reactive adhesive in the cooled state, i.e. in particular after application to the substrate to be joined, but before curing, depends on the degree of condensation and hence molecular weight of

component B) in particular and on the ratio of solid epoxy resin to liquid epoxy resin. The higher the degree of condensation (and hence the molecular weight) of condensation product B) and the greater the proportion of solid epoxy resin in the composition, the harder the cooled semicrystalline adhesive will be.

Suitable heat-activatable or latent hardeners for the epoxy resin binder system of components A), B) and C) are guanidines, substituted guanidines, substituted ureas, melamine resins, guanamine derivatives, cyclic tertiary amines, aromatic amines and/or mixtures thereof. The hardeners may be stoichiometrically included in the curing reaction although they may also be catalytically active. Examples of substituted guanidines are methyl guanidine, dimethyl guanidine, trimethyl guanidine, tetramethyl guanidine, methyl isobiguanidine, dimethyl isobiguanidine, tetramethyl isobiguanidine, hexamethyl isobiguanidine, heptamethyl isobiguanidine and, most particularly, cyanoguanidine (dicyanodiamide). Alkylated benzoguanamine resins, benzoguanamine resins or methoxymethyl ethoxymethyl benzoguanamine are mentioned as representatives of suitable guanamine derivatives. The selection criterion for the one-component heat-curing hotmelt adhesives is of course their low solubility at room temperature in the resin system so that solid finely ground hardeners are preferred, dicyanodiamide being particularly suitable. The composition is thus guaranteed a long shelf life.

Catalytically active substituted ureas may be used in addition to or instead of the hardeners mentioned above. These substituted ureas are, in particular, p-chlorophenyl-N,N-dimethyl urea (Monuron), 3-phenyl-1,1-dimethyl urea (Fenuron) or 3,4-dichlorophenyl-N,N-dimethyl urea (Diuron). In principle, catalytically active tertiary aryl or alkyl amines, for example benzyl dimethyl amine, tris(dimethylamino)phenol, piperidine or piperidine derivatives, may also be used, but often have too high a solubility in the adhesive system so that the one-component system is not guaranteed

useful shelf life in their case. In addition, various, preferably solid imidazole derivatives may be used as catalytically active accelerators. 2-Ethyl-2-methyl imidazole, N-butyl imidazole, benzimidazole and N-C_{1-12}-alkyl imidazoles or N-arylimidazoles are mentioned as representatives of such accelerators.

In addition, the adhesives according to the invention contain fillers known per se such as, for example, the various ground or precipitated chalks, carbon black, calcium-magnesium carbonates, heavy spar and, in particular, silicate fillers of the aluminium-magnesium-calcium silicate type, for example wollastonite, chlorite.

The adhesive compositions according to the invention may also contain other typical auxiliaries and additives such as, for example, plasticizers, reactive diluents, rheology aids, wetting agents, antiagers, stabilizers and/or pigments.

The adhesives according to the invention may be formulated on the one hand as one-component adhesives which in turn may be formulated both as highly viscous adhesives designed form warm application and as heat-activatable hotmelt adhesives. These adhesives may also be formulated as one-component pregellable adhesives, in which case the compositions contain either fine-particle thermoplastic powders such as, for example, polymethacrylates, polyvinyl butyral or other thermoplastic (co)polymers or the curing system is so adapted that a two-stage curing process occurs, the gelling step effecting only partial curing of the adhesive and final curing in vehicle construction taking place, for example, in one of the paint ovens, preferably the cathodic electrodeposition oven.

The adhesive compositions according to the invention may also be formulated as two-component epoxy adhesives where the two reaction components are only mixed just before application, curing then taking place at room temperature or moderately elevated temperature. The second reaction component may be selected from the reaction components known

per se for two-component epoxy adhesives, for example di- or polyamines, amino-terminated polyalkylene glycols (for example Jeffamine, Amino-Poly-THF) or polyaminoamides. Other reactants may be mercaptofunctional prepolymers such as, for example, the liquid Thiokol polymers. Basically, the epoxy compositions according to the invention may also be cured with carboxylic anhydrides as the second reaction component in two-component adhesive formulations.

Besides the applications mentioned at the beginning, the adhesive compositions according to the invention may also be used as potting compounds in the electrical or electronics industries and as die-attach adhesives in electronics for bonding components to circuit boards. Other possible applications for the compositions according to the invention are as matrix materials for composite materials such as, for example, fiber-reinforced composites.

However, a most particularly preferred application for the adhesives according to the invention is structural bonding in vehicle construction.

The quantity ratios between the individual components may vary within relatively wide limits, depending on the requirements the adhesive is expected to satisfy in regard to its application properties, flexibility, impact peel strength or tensile strength. Typical ranges for the key components are:

- component A) 5-25% by weight, preferably 1-20% by weight
- component B): 5-30% by weight, preferably 5-20% by weight
- component C): 10-45% by weight, preferably 15-30% by weight; this component may be composed of one or more liquid and/or solid epoxy resins in which case it may optionally contain low molecular weight epoxides as reactive diluents
- fillers: 10-40% by weight
- hardener component (for heat-curable one-component systems):1-10% by weight, preferably 3-8% by weight

- accelerator: 0.01-3% by weight, preferably 0.1 to 0.8% by weight
- rheology aid (thixotropicizing agent): 0.5-5% by weight.

As mentioned at the beginning, the requirements modern structural adhesives are expected to meet in vehicle construction continue to increase because more and more structural elements - including those with load-bearing functions - are being joined by bonding processes. As already stated in the article by G. Lötting and S. Singh entitled: **"Anforderungen an Klebstoffe für Strukturverbindungen im Karosseriebau" Adhesion 1988, No. 9, pages 19 to 26**, the adhesives are expected on the one hand to fulfil production aspects of practical relevance, including automatable application in short cycle times, adhesion to oil-covered metal panels, adhesion to various types of metal panels and compatibility with the process conditions on the paint line (resistance to washing and phosphating baths, curability during stoving of the CED primer, resistance to the following painting and drying operations). In addition, modern structural adhesives have to exhibit improving strength and deformation properties, even in the cured state. These include the high corrosion resistance and flexural strength of the structural components and the deformability of the bond under mechanical stress. High deformability of the structural components guarantees a considerable safety advantage in the event of a crash. This crash behavior can best be determined by determining the impact energy for cured bonds; sufficiently high values for impact energy or impact/peel energy are desirable both at high temperatures of up to +90°C and in particular at low temperatures down to -40°C. High tensile shear strength should also be achieved. Both strengths should be achieved on a large number of substrates, mainly oil-covered metal panels, for example steel bodywork panels, steel plate galvanized by various methods, panels of various aluminium alloys or even magnesium alloys and steel plates coated by coil coating with organic coatings of the "Bonazinc" or "Granocoat" type. As shown in the following

Examples, the adhesive compositions according to the invention surprisingly satisfy these requirements to a very high degree.

The following Examples are intended to illustrate the invention. All quantities in connection with the compositions are parts by weight, unless otherwise indicated.

General procedure for producing component A)

A carboxy-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) (Hycar CTBN 1300 X 13) was reacted for 3 hours with stirring under nitrogen at 140°C with an approximately 10-molar excess of a liquid DGEBA epoxy resin until the reaction was constant.

General procedure for preparing condensation product B)

In a stirrable and heatable tank reactor, 1 mole of the carboxylic anhydride or dicarboxylic anhydride were reacted under nitrogen for 3 to 4 hours at 120°C to 160°C with 0.4 to 0.7 mole of an amino-terminated polyalkylene glycol, the polyamine being introduced into the reactor first and heated initially to 130°C. The adduct thus formed was reacted with about 1.1 to 1.5 moles of a polyphenol until the reaction was constant. The progress of the reaction was followed by gel permeation chromatography (GPC). This phenol-terminated polymer was then mixed with an epoxy resin, preferably a diglycidyl ether of bisphenol A (DGBEA).

General production of the adhesive

In a kneader, components A), B) and a liquid epoxy resin and a solid epoxy resin were mixed to homogeneity at room temperature or optionally at 80°C in the presence of the fillers, hardeners, accelerators and rheology aids and the resulting mixture was poured into the storage containers optionally while still warm.

Examples 1 to 6

The condensation products B) listed in Table 1 were prepared from Jeffamine-D-2000 (polyoxypropylenediamine, molecular weight 2000), pyromellitic dianhydride and resorcinol by the general method for preparing the condensation product B).

Table 1.

Example	1	2	3	4	5	6
D-2000	219.0	229.5	222.0	235.5	237.6	200.0
PMSA	48.0	42.0	48.0	41.4	36.9	31.3
Resorcinol	33.0	28.5	30.0	31.2	25.5	18.7

D-2000 = Jeffamine D-2000

PMSA = pyromellitic dianhydride

Component A) was prepared from Hycar CTBN 1300 X13 and a liquid DGBEA resin by the method described above. The resulting composition contained 40% butyl rubber and had an epoxy equivalent weight of 900 and a viscosity at 80°C of 200 Pa.s.

Examples 7 to 12

Adhesive compositions according to the invention were prepared from components B) of to Examples 1 to 6, component A) and a liquid DGEBA resin (epoxy equivalent weight 189), fillers, dicyanodiamide as hardener and accelerators and hydrophobic silica as thixotropicizing agent. The compositions are set out in Table 2.

Table 2. Adhesives according to the invention

Example	7	8	9	10	11	12
Component B) of Example 1	13.5					
Component B) of Example 2		13.5				
Component B) of Example 3			13.5			
Component B) of Example 4				13.5		
Component B) of Example 5					13.5	
Component B) of Example 6						13.5
Component A)	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
DGEBA resin, liquid	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	280
Wollastonite	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7	33.7
Dicyanodiamide	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Fenuron	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Silica, hydrophobic	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

Wollastonite filler

Silica: Carbosil TS 720

The adhesive properties of the Examples according to the invention and the adhesive properties of known adhesives are compared in Table 3. The adhesive of Comparison Example 1 was Terokal 5051 of Henkel Teroson which had been made in accordance with the teaching of EP-A-0 354 498. The adhesive of Comparison Example 2 was Betamate 1044/3 made by Gurit Essex. It is assumed that this adhesive had been produced in accordance with the teaching of EP-A-0 308 664

Table 3. Adhesive properties

Example	7	8	9	10	11	12	Comp. 1	Comp. 2
Impact -40°C [J]	8.7	11.7	9.4	13.1	6.7	0.7	0.5	3.3
Impact -20°C [J]	12.7	14.7	13.4	16.2	10.5	1.9	0.4	2.6
Impact 0°C [J]	13.2	13.6	15.0	16.8	12.1	3.9	0.9	4.4
Impact RT [J]	15.5	14.7	16.1	16.0	12.9	5.0	2.1	5.2
TSS -40°C [Mpa]	34.1 scf	31.1 scf	25.2 scf	30.9 cf	28.4 cf	37.8; 80% cf	19.8 cf	20.2 cf
TSS RT [Mpa]	25.7 cf	22.7 cf	21.6 cf	22.5 cf	18.7 cf	16.4; 80% cf	21.8 cf	21.6 cf
TSS +90°C [Mpa]	14.8 c	11.9 cf	11.4 cf	12.0 cf	11.0 cf	12.4 cf	10.9 cf	11.1 cf
500 h SST	20.3 c	17.0 cf	17.0 cf	18.9 cf	17.0 cf	n.a.	19.3 cf	18.8 cf
1000 h SST	19.1 c	17.9 cf	14.5 cf	18.2 cf	16.6 cf	n.a.	17.5 cf	16.7 cf

Impact: impact peel test to ISO 11343 at 2 m/sec

RT: room temperature

TSS: tensile shear strength to DIN 53283

TSS: salt spray test to DIN 50021

cf: cohesive fracture pattern 100% unless otherwise indicated

scf: cohesive fracture pattern with partial film residue on a substrate

As these test results show, the impact peel energy to ISO 11343 of the adhesives according to the invention is several times higher than that of the known adhesives. At very low temperatures in particular, the impact peel energy of the adhesives according to the invention is clearly better than that of the known adhesives without any deterioration in tensile shear strength or ageing behavior in the salt spray test.

CLAIMS

1. A composition obtainable by reacting a carboxylic anhydride or carboxylic dianhydride with a diamine or polyamine and a polyphenol or aminophenol.

2. A composition containing

A) a copolymer having at least one glass transition temperature of -30°C or lower and epoxy-reactive groups,

B) a reaction product obtainable by reacting a carboxylic anhydride or dianhydride with a diamine or polyamine and a polyphenol or aminophenol and

C) at least one epoxy resin.

3. Compositions as claimed in claim 2, characterized in that component A) is a butadiene-based copolymer.

4. Compositions as claimed in claim 2 or 3, characterized in that component A) is a carboxyl-containing copolymer based on butadiene/acrylonitrile, butadiene/(meth)acrylates, a butadiene/acrylonitrile/styrene copolymer or a butadiene/(meth)acrylate/styrene copolymer.

5. A composition as claimed in claim 2, characterized in that component A) is a core/shell polymer of which the core polymer is a diene polymer or a (meth)acrylate polymer with a glass transition temperature of -30°C or lower and which may optionally be crosslinked with 0.01 to 5% by weight of a diolefinic comonomer and of which the shell polymer has a glass transition temperature of 60°C or higher and is obtained from monomers from the group consisting of alkyl (meth)acrylate, (meth)acrylonitrile, (methyl) styrene and olefinically unsaturated carboxylic acids or carboxylic anhydrides or mixtures thereof.

6. A composition as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that an adduct of an epoxy resin and a copolymer according to claims 2 to 5 is used as component A).

7. A composition as claimed in at least one of the preceding claims,

characterized in that component b) is prepared by condensation from

a) a carboxylic anhydride selected from maleic, succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic or sebacic anhydride or phthalic anhydride, benzenetricarboxylic anhydride, mellophanic dianhydride, pyromellitic dianhydride, 1,8:4,5- and 2,3:6,7-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, perylene dianhydride, biphenyl tetracarboxylic dianhydride, diphenylether tetracarboxylic dianhydride, diphenylmethane tetracarboxylic dianhydride, 2,2-diphenylpropane tetracarboxylic dianhydride or benzophenone tetracarboxylic dianhydride and mixtures thereof and

b) a polyamine selected from polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyoxytetramethylene or polybutadiene diamine or triamine and

c) a polyphenol or aminophenol.

8. A composition as claimed in claims 2 to 7, characterized in that component B) according to claim 7 is dissolved in a liquid polyepoxide.

9. A composition as claimed in claims 1 to 5, characterized in that component B) according to claim 7 is reacted with a stoichiometric excess of a polyepoxide.

10. A composition as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that, in addition to components A), B) and C), it contains

A) a latent hardener from the group consisting of dicyanodiamide, guanamines, guanidines, aminoguanidines, solid aromatic diamines and/or a hardening accelerator and

B) optionally plasticizers, reactive diluents, rheology aids, fillers, wetting agents and/or antiagers and/or stabilizers.

11. A process for hardening components A), B), C), D) and optionally E) according to claim 10 by heating the composition to temperatures of 80°C to 210°C and preferably to temperatures of 120°C to 180°C.

12. The use of the compositions claimed in claim 10 as a high-strength high-impact structural adhesive in vehicle construction, aircraft construction

or rail vehicle construction.

13. The use of the compositions claimed in claim 10 for the production of composite materials, as potting compounds in the electrical and electronics industries and as a die-attach adhesive in the production of circuit boards in the electronics industry.

14. A process for bonding metallic and/or composite materials comprising the following key process steps:

- applying the adhesive composition claimed in claim 10 to at least one of the substrate surfaces to be joined, optionally after cleaning and/or surface treatment
- fitting together the parts to be joined
- optionally pregelling the adhesive composition and
- curing the bond by heating the parts to temperatures of 80°C to 210°C and preferably to temperatures of 120°C to 180°C.

New Claims

1. A composition obtainable by reacting a carboxylic anhydride or carboxylic dianhydride with a diamine or polyamine and a polyphenol or aminophenol, characterized in that the stoichiometric ratio is selected so that the carboxylic anhydride is preferably in a two-fold excess over the amino groups, after which the remaining carboxylic anhydride groups or carboxylic acid groups are reacted with a polyphenol or aminophenol in a stoichiometric excess so that the condensation product bears terminal phenolic or amino groups.

2. Compositions containing

A) a copolymer having at least one glass transition temperature of -30°C or lower and epoxy-reactive groups,

B) a reaction product obtainable by reacting a carboxylic anhydride or dianhydride with a diamine or polyamine and a polyphenol or aminophenol in accordance with claim 1 and

C) at least one epoxy resin.

3. Compositions as claimed in claim 2, characterized in that component A) is a butadiene-based copolymer.

4. Compositions as claimed in claim 2 or 3, characterized in that component A) is a carboxyl-containing copolymer based on butadiene/acrylonitrile, butadiene/(meth)acrylates, a butadiene/acrylonitrile/styrene copolymer or a butadiene/(meth)acrylate/styrene copolymer.

5. A composition as claimed in claim 2, characterized in that component A) is a core/shell polymer of which the core polymer is a diene polymer or a (meth)acrylate polymer with a glass transition temperature of -30°C or lower and which may optionally be crosslinked with 0.01 to 5% by weight of a diolefinic comonomer and of which the shell polymer has a glass transition temperature of 60°C or higher and is obtained from monomers from the group consisting of alkyl (meth)acrylate, (meth)acrylonitrile, (methyl) styrene and olefinically unsaturated carboxylic

acids or carboxylic anhydrides or mixtures thereof.

6. Compositions as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that an adduct of an epoxy resin and a copolymer according to claims 2 to 5 is used as component A).

7. A composition as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that component b) is prepared by condensation from

a) a carboxylic anhydride selected from maleic, succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic or sebacic anhydride or phthalic anhydride, benzenetricarboxylic anhydride, mellophanic dianhydride, pyromellitic dianhydride, 1,8:4,5- and 2,3:6,7-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, perylene dianhydride, biphenyl tetracarboxylic dianhydride, diphenylether tetracarboxylic dianhydride, diphenylmethane tetracarboxylic dianhydride, 2,2-diphenylpropane tetracarboxylic dianhydride or benzophenone tetracarboxylic dianhydride and mixtures thereof and

b) a polyamine selected from polyethylene glycol, polypropylene glycol, polyoxytetramethylene or polybutadiene diamine or triamine and

c) a polyphenol or aminophenol.

8. A composition as claimed in claims 2 to 7, characterized in that component B) according to claim 7 is dissolved in a liquid polyepoxide.

9. A composition as claimed in claims 1 to 5, characterized in that component B) according to claim 7 is reacted with a stoichiometric excess of a polyepoxide.

10. A composition as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that, in addition to components A), B) and C), it contains

A) a latent hardener from the group consisting of dicyanodiamide, guanamines, guanidines, aminoguanidines, solid aromatic diamines and/or a hardening accelerator and

B) optionally plasticizers, reactive diluents, rheology aids, fillers, wetting agents and/or antiagers and/or stabilizers.

11. A process for hardening components A), B), C), D) and optionally E) according to claim 10 by heating the composition to temperatures of 80°C to 210°C and preferably to temperatures of 120°C to 180°C.

12. The use of the compositions claimed in claim 10 as a high-strength high-impact structural adhesive in vehicle construction, aircraft construction or rail vehicle construction.

13. The use of the compositions claimed in claim 10 for the production of composite materials, as potting compounds in the electrical and electronics industries and as a die-attach adhesive in the production of circuit boards in the electronics industry.

14. A process for bonding metallic and/or composite materials comprising the following key process steps:

- applying the adhesive composition claimed in claim 10 to at least one of the substrate surfaces to be joined, optionally after cleaning and/or surface treatment
- fitting together the parts to be joined
- optionally pregelling the adhesive composition and
- curing the bond by heating the parts to temperatures of 80°C to 210°C and preferably to temperatures of 120°C to 180°C.